

THREE-BAND FLUORESCENT MATERIAL AND FLUORESCENT LAMP PRODUCED BY USING THE MATERIAL

Patent number: JP6033052
Publication date: 1994-02-08
Inventor: TERAJIMA KENJI; YANAGISAWA FUMIYASU;
TOMURA TOMOHARU; TAMAYA MASAOKI; NAOKI
SHOJI
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO.; TOSHIBA
LIGHTING & TECHNOLOGY
Classification:
- International: C09K11/08; C09K11/02; H01J61/44
- european:
Application number: JP19920186756 19920714
Priority number(s): JP19920186756 19920714

Report a data error here

Abstract of JP6033052

PURPOSE:To provide a three-band fluorescent material effective for suppressing the generation of a coloring phenomenon (blackening) to shorten the life and lower the quality of a fluorescent lamp and the early generation of a black stripe near the electrode (coloring phenomenon). **CONSTITUTION:**This three-band fluorescent material at least contains a blue light-emitting fluorescent material, a red light-emitting fluorescent material and a green light-emitting fluorescent material. The blue light-emitting fluorescent material and the red light-emitting fluorescent material contain at least one kind of metal oxide particles selected from magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide and zinc oxide being attached to the surface of the fluorescent material in an amount of 0.02-5.0wt.% based on the fluorescent material. The green light-emitting fluorescent material contains <0.01wt.% of the attached metal oxide particles or is essentially free from the metal oxide particle.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-33052

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08	J	9159-4H		
11/02	Z	9159-4H		
H 0 1 J 61/44	M	7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-186756	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成4年(1992)7月14日	(71) 出願人	000003757 東芝ライテック株式会社 東京都品川区東品川四丁目3番1号
		(72) 発明者	寺島 賢二 神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝堀川町工場内
		(72) 発明者	柳沢 史泰 神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝堀川町工場内
		(74) 代理人	弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三波長形蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプ

(57) 【要約】

【目的】 蛍光ランプの寿命や品質の低下要因となる着色現象（黒化）の発生を抑制すると共に、電極近傍の早期帯状黒化（着色現象）の発生を抑制した三波長形蛍光体を提供する。

【構成】 少なくとも青色発光蛍光体、赤色発光蛍光体および緑色発光蛍光体を含有する三波長形蛍光体である。青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体は、その表面に、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物粒子がそれぞれ該蛍光体に対して0.02重量%～5.0重量%の範囲で付着されている。そして、緑色発光蛍光体は、金属酸化物粒子の付着量が0.01重量%未満であるか、さらには実質的に付着していない。

(2)

特開平6-33052

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも青色発光蛍光体、赤色発光蛍光体および緑色発光蛍光体を含む三波長形蛍光体であって、

前記青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体は、その表面に、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物粒子が、それぞれ該蛍光体に対して0.02重量%～5.0重量%の範囲で付着されており、かつ、前記緑色発光蛍光体は前記金属酸化物粒子の付着量10が0.01重量%未満であることを特徴とする三波長形蛍光体。

【請求項2】 請求項1記載の三波長形蛍光体において、前記緑色発光蛍光体の表面には、前記金属酸化物粒子が実質的に付着していないことを特徴とする三波長形蛍光体。

【請求項3】 水銀を含む封入ガスが充填された透光性ガラス管と、この透光性ガラス管内壁に設けられた蛍光層と、前記封入ガス中で陽光柱放電を維持するための手段とを具備し、管壁負荷が0.05W/cm²以上の蛍光ランプにおいて、前記蛍光層は、請求項1または請求項2記載の三波長形蛍光体を含有することを特徴とする蛍光ランプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、管壁負荷の高い蛍光ランプの蛍光層として好適な三波長形蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプに関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光ランプは、一般照明をはじめとして、最近ではOA機器用光源、巨大画面用の画素光源、液晶ディスプレイのバックライト等に広範囲に利用されている。また、三波長形蛍光ランプは、一般照明用として、高効率性と高演色性とを同時に満足することから、近年目覚ましく普及しつつある。このような蛍光ランプ（低圧水銀蒸気放電ランプ）は、内壁に蛍光層が設けられたガラス管内に、水銀および1種または2種以上の希ガスを含む混合ガスを充填し、この混合ガス中で陽光柱放電を生じさせるように構成したものである。

【0003】また、三波長形蛍光ランプに用いられる蛍光体としては、比較的狭帯域の発光スペクトル分布を有する、青色、緑色、赤色の各色に発光する蛍光体を用いられている。このような三波長形蛍光ランプにおいては、3種類以上の蛍光体を混合して使用するため、それぞれの蛍光体の点灯中における劣化の違いが蛍光ランプの品質に大きく影響を及ぼす。

【0004】一方、上記したような蛍光ランプに用いられるガラス管としては、直管型のものに限らず、円形状、U形状、くろ形状等を用いることができ、最近では20

2

小型化が急速に進みつつある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、蛍光ランプの小型化が進むにつれて、蛍光ランプの管壁負荷は高くなる傾向にあり、管壁負荷の上昇に伴って、以下に示すような問題が顕著になってきている。すなわち、管壁負荷の高い蛍光ランプでは、通常のものに比べてランプ効率が低く、また光束の低下率が大きく、さらには着色（黒化）現象が早期に発生し易い等の問題が発生している。これらの中でも、特に蛍光ランプの黒化が問題となっている。

【0006】蛍光ランプ点灯中の管端黒化、斑点状黒化、全面黒化等の原因としては、フィラメントやカソード物質、有機物バインダの残留物質等の影響が考えられるが、一般的に主因は水銀やその化合物がガラス管内壁に塗布した蛍光体を汚染するためであると考えられている。

【0007】また、光束の低下や黒化は、蛍光膜を構成する蛍光体自体の劣化に起因するという考え方もある。これは、紫外線照射によるカラーセンターの生成に基づく着色や、ランプ中のイオンの衝突による粒子表面の変質等によるものである。このような問題に対しては、希土類元素を母体あるいは付活剤として含む蛍光体がありであるとされており、実際に管壁負荷の高い蛍光ランプでは、希土類元素を含む蛍光体が一般的に使用されている。しかし、上述したような三波長形蛍光ランプに用いられる蛍光体は、3種類以上の蛍光体を混合したものであるため、蛍光ランプの蛍光膜として用いた場合、点灯中の各蛍光体の劣化の度合いが違っていると、白色の色温度が変動し、蛍光ランプの品質を著しく損ねてしまい、実用上大きな問題となる。この現象は、管壁負荷の高い三波長形蛍光ランプにおいて特に顕著となる。

【0008】このようなことから、三波長形蛍光ランプの寿命や品質を左右する黒化（着色現象）の発生を抑制することが望まれている。また、三波長形蛍光ランプにおいては、上述したような点灯時間の経過と共に発生する黒化（着色現象）とは別に、点灯初期に発生する電極近傍の帯状黒化も問題となっており、この早期帯状黒化を含めて着色現象の発生を抑制することが強く望まれている。

【0009】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、蛍光ランプの寿命や品質の低下要因となる着色現象（黒化）の発生を抑制すると共に、電極近傍の早期帯状黒化（着色現象）の発生を抑制した三波長形蛍光体を提供することを目的としており、さらには高い管壁負荷の下での着色現象の発生を抑制し、光束の低下率が低い蛍光ランプを提供すること目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の三波長形

(3)

特開平6-33052

3

4

蛍光体は、少なくとも青色蛍光蛍光体、赤色蛍光蛍光体および緑色蛍光蛍光体を含む三波長形蛍光体であって、前記青色蛍光蛍光体および赤色蛍光蛍光体は、その表面に、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物粒子が、それぞれ該蛍光体に対して0.02重量%～5.0重量%の範囲で付着されており、かつ、前記緑色蛍光蛍光体は前記金属酸化物粒子の付着量が0.01重量%未満であることを特徴としている。また、上記三波長形蛍光体において、前記緑色蛍光蛍光体の表面には、前記金属酸化物粒子が実質的に付着していないことを特徴としている。

【0011】また、本発明の蛍光ランプは、水銀を含む封入ガスが充填された透光性ガラス管と、この透光性ガラス管内壁に設けられた蛍光層と、前記封入ガス中で陽光柱放電を維持するための手段とを具備し、管壁負荷が0.05W/cm²以上の蛍光ランプにおいて、前記蛍光層は上記した三波長形蛍光体を含有することを特徴としている。

【0012】本発明は、管壁負荷の高い三波長形蛍光ランプにおいて、水銀やその化合物による汚染に起因する黒化（着色現象）は、蛍光体粒子表面の帯電傾向と相関*

一般式： $a(M_1, Eu)O \cdot bAl_2O_3$

（式中、 M_1 はZn、Mg、Ca、Sr、Ba、Li、RbおよびCsから選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 a および b は $a>0$ 、 $b>0$ 、 $0.2 \leq a/b \leq 1.5$ を満足する数であ*

一般式： $a(M_1, Eu, Mn)O \cdot bAl_2O_3$

で表される2価のユーロピウムおよびマンガン付活アル★
一般式： $(M_2, Eu)_{10}(PO_4)_6 \cdot X_2$

（式中、 M_2 はMg、Ca、SrおよびBaから選ばれた少なくとも1種の元素を、 X はF、ClおよびBrから選ばれた少なくとも1種の元素を示す）で表される2価のユーロピウ

一般式： $(Y_{1-x}, Eu_x)_2O_3$

（式中、 x は $0.005 \leq x \leq 0.20$ を満足する数である。以下同じ）で表される3価のユーロピウム付活酸化イット◆

一般式： $(Y_{1-x}, Eu_x)_2O_2S$

で表される3価のユーロピウム付活酸化硫化イットリウム*

一般式： $(Y_{1-x}, Eu_x)(P, V)O_4$

で表される3価のユーロピウム付活（リン酸）バナジン酸化イットリウム蛍光体等が例示される。

【0016】本発明の三波長形蛍光体において、上述したような青色ないしは青緑色蛍光蛍光体粒子と赤色蛍光蛍光体粒子の表面には、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物粒子を、それぞれ該蛍光体に対して0.02重量%～5.0重量%の範囲で付着させている。

【0017】蛍光体粒子の表面に付着させる金属酸化物は、上述した帯電傾向を考慮して選択されるものであつ

一般式： $(RE_{1-x-y-z}, Tb, Ce)_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot dP_2O_5 \cdot eB_2O_3 \dots (7)$

*があり、蛍光体粒子表面に金属酸化物微粒子を付着させることにより、上記帯電傾向を制御することができ、これによって蛍光体の水銀やその化合物による汚染を防止することが可能であり、さらに電極近傍の早期帯状黒化は、カソード物質等の影響によるものであって、緑色蛍光蛍光体粒子の表面には上記金属酸化物微粒子を実質的に付着させないことにより、電極近傍の早期帯状黒化の発生を防止できることを見出したことにより成されたものである。すなわち、緑色蛍光蛍光体粒子の表面には、上記金属酸化物微粒子を実質的に付着させないことにより、電極近傍の早期帯状黒化の発生を防止すると共に、他の蛍光体粒子（青色や赤色蛍光蛍光体粒子）の表面には、金属酸化物微粒子を付着させることにより、水銀やその化合物に起因する黒化（着色現象）の発生を抑制したものである。

【0013】本発明の三波長形蛍光体は、少なくとも青色蛍光蛍光体、赤色蛍光蛍光体および緑色蛍光蛍光体を、所望の色度が得られるように任意に混合したものであり、必要に応じて青緑色蛍光蛍光体等を添加することができる。

【0014】本発明に用いられる青色ないしは青緑色蛍光の蛍光体としては、

.....(1)

※る。以下同じ）で表される2価のユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体、

.....(2)

★ミン酸塩蛍光体、

.....(3)

30☆ウム付活ハロゲン酸塩蛍光体等が例示される。

【0015】また、赤色発光の蛍光体としては、

.....(4)

◆リウム蛍光体、

.....(5)

*蛍光体、

.....(6)

て、水銀やその化合物によって蛍光体粒子が汚染されることを防止する機能を有し、これによって着色現象（黒化）の発生が抑制される。このような金属酸化物の付着量は、各蛍光体粒子に対して0.02重量%～5.0重量%の範囲とする。付着量が0.02重量%未満では、金属酸化物による帯電傾向の制御効果が十分に得られず、逆に5.0重量%を超えると、蛍光体の発光効率が著しく低下するためである。

【0018】また、本発明に用いられる緑色発光の蛍光体としては、

(4)

特開平6-33052

5

(式中、REはY、LaおよびGdから選ばれた少なくとも一種の元素を示し、 y, z および c, d, e は、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $0.1 \leq y+z \leq 0.7$ 、 $c \geq 0$ 、 $d > 0$ 、 $5.0 \times 10^{-6} \leq e \leq 6.0 \times 10^{-3}$ 、 $0.8 \leq c+d+e \leq 1.30$ を満足する数である)で表される希土類系蛍光体等が例示される。そして、このような緑色蛍光蛍光体粒子の表面には、上述したような金属酸化物粒子を実質的に付着させない。また、金属酸化物粒子が付着したとしても、該蛍光体に対して0.01重量%未満とする。このように、緑色蛍光蛍光体粒子の表面に金属酸化物粒子を付着させない理由は、逆に金属酸化物を付着させることにより、カソード物質等の影響と考えられる電極近傍の早期帯状黒化(着色現象)が認められるようになり、外観の品質上に問題が生じるためである。なお、緑色蛍光蛍光体粒子への金属酸化物粒子の付着量を0.01重量%未満とした場合には、カソード物質等の影響を実質的に排除でき、金属酸化物を付着させない場合と同様に、電極近傍の早期帯状黒化の発生を抑制することができる。

【0019】また、本発明の蛍光ランプは、上述したような三波長形蛍光体を含む蛍光層を有するものであり、特に管壁負荷が $0.05\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の高負荷型のものに対して有効である。

【0020】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

【0021】実施例1

まず、純水200ccに硝酸マグネシウム $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ を1.10g溶解する。次いで、この硝酸マグネシウムの水溶液中に、 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.30}\text{Ba}_{0.04}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表される青色蛍光蛍光体を25.86gと、 $(\text{Y}_{0.955}\text{Eu}_{0.045})_2\text{O}_3$ で表される赤色蛍光蛍光体を74.14g添加し、十分に攪拌する。攪拌しながら、アンモニア水 $[\text{NH}_4\text{OH}]$ を用いて、pHをアルカリ領域に調整する。すると、水酸化マグネシウムのゲル状物質が生成する。この状態の下で、攪拌をさらに十分に行った後、純水にて数回洗浄を行い、その懸濁液を吸引濾過する。この後、得られた濾過ケーキを $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ で乾燥する。

【0022】こうして得られた青色蛍光蛍光体と赤色蛍光蛍光体との混合蛍光体粒子は、その表面が0.3重量%のMgO微粒子層によって被覆されたものであった。

【0023】次に、 $(\text{La}_{0.50}\text{Ce}_{0.35}\text{Tb}_{0.15})_2\text{O}_3 \cdot 0.985\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.0005\text{B}_2\text{O}_3$ で表される緑色蛍光蛍光体(金属酸化物層の被覆なし)を72.41g秤量し、これを上記0.3重量%のMgO微粒子層を表面に有する青色蛍光蛍光体と赤色蛍光蛍光体との混合蛍光体粒子100.3gと十分に混合し、三波長形蛍光体を調製した。

【0024】続いて、この三波長形蛍光体を用い、常法に従って、図1に示すような4Wの三波長形蛍光ランプ・FL4(15.5mmφ、管壁負荷： $0.11\text{W}/\text{cm}^2$)を作製し、初期発光出力、100時間点灯後の電極近傍の帯状着色(薄茶褐色)の状態、および1000時間点灯後の発光出力と全体

6

の着色(薄茶褐色)状態を測定、評価した。

【0025】なお、図1において、蛍光ランプは、ガラスバルブ1の内面に蛍光膜2が被着され、さらに所定圧の放電用ガス、すなわち水銀とアルゴンのような希ガスとの混合ガスが封入されている。そして、ガラスバルブ1の両端部に電極3が取付けられ、この電極3に所定電圧を印加することにより、励起源によって蛍光膜2が発光するように構成されている。

【0026】一方、比較試料として、上記実施例で使用した三波長形蛍光体中の蛍光体粒子全てに0.3重量%のMgO微粒子層を被覆したものをを用い、同様の蛍光ランプを作製し、実施例と同一条件で特性を測定した。なお、測定結果は、初期発光出力および1000時間点灯後の発光出力は共に、比較試料の蛍光ランプの値を100%とした時の相対値として求めた。また、蛍光ランプのバルブの着色の程度は10点を最高とし、着色の少ないものほど高い点数で示した。

【0027】実施例による蛍光ランプの初期発光出力は100.2%であり、緑色蛍光蛍光体粒子の表面にはMgO微粒子を被覆しないことにより若干明るくなった。また、100時間点灯後の蛍光ランプのバルブの着色程度は、比較試料のものでは7.0であったのに対し、実施例による蛍光ランプでは10.0と高く、早期帯状黒化の発生を防止し得ることを確認した。さらに、実施例による蛍光ランプの1000時間点灯後の発光出力は108%で、またその際の着色程度は9.5であり、蛍光ランプの寿命特性的にも優れることを確認した。

【0028】実施例2

純水200cc中に酸化亜鉛 $[\text{ZnO}]$ 微粉末(粒径：50nm程度)を1.0g投入し、十分に懸濁させる。次いで、この酸化亜鉛の懸濁液中に、 $3(\text{Ba}_{0.30}\text{Mg}_{0.57}\text{Eu}_{0.03})\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される青色蛍光蛍光体を31.25gと、 $(\text{Y}_{0.950}\text{Eu}_{0.050})_2\text{O}_3$ で表される赤色蛍光蛍光体を68.75g添加し、十分に攪拌する。その後、0.1gのアクリルエマルジョンと0.05gのポリアクリル酸アンモニウムを順次添加し、均一に分散させた後、その懸濁液を吸引濾過し、得られた濾過ケーキを 120°C 前後の温度で乾燥する。

【0029】こうして得られた青色蛍光蛍光体と赤色蛍光蛍光体との混合蛍光体粒子は、その表面が1.0重量%のZnO微粒子層によって被覆されたものであった。

【0030】次に、 $(\text{La}_{0.55}\text{Ce}_{0.35}\text{Tb}_{0.10})_2\text{O}_3 \cdot 0.995\text{P}_2\text{O}_5$ で表される緑色蛍光蛍光体(金属酸化物層の被覆なし)を56.25g秤量し、これを上記した1.0重量%のZnO微粒子層を表面に有する青色蛍光蛍光体と赤色蛍光蛍光体との混合蛍光体粒子101.0gと十分に混合し、三波長形蛍光体を調製した。

【0031】この三波長形蛍光体を用いて、実施例1と同様な蛍光ランプを作製し、同一条件で、初期発光出力および100時間点灯後の電極近傍の帯状着色(薄茶褐色)の状態を測定、評価した。その結果を表1に示す。

(5)

特開平6-33052

7

8

なお、表中の比較試料は、三波長形蛍光体中の蛍光体粒子全てに ZnO 微粒子層を被覆した以外は、実施例と同一条件で作製した蛍光ランプの測定結果である。

【0032】実施例3～10

表1、表2および表3に示すように、種々の蛍光体を用い、これらの表面を被覆する金属酸化物の種類および被覆濃度を変化させ、実施例1、2と同様に三波長形蛍光

体を調製した。また、得られた種々の三波長形蛍光体を用いて蛍光ランプを作製し、実施例2と同様に特性評価を行った。これらの結果をまとめて表1、表2および表3に示す。

【0033】

【表1】

	螢 光 体	金属酸化物		初輝出力 (相繼・%)	100時間試験後の		管壁電 (V/cm2)
		組成	濃度 (重量%)		実測値	比較値	
1	(Sr _{0.65} Ca _{0.30} Ba _{0.04} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ ・Cl ₂ (Y _{0.955} Eu _{0.045}) ₂ O ₃ (La _{0.50} Ce _{0.35} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ ・0.985P ₂ O ₅ ・0.0005B ₂ O ₃ (72.4%)	Mg1.00	0.80	100.2	10.0	7.0	0.11
		—	—				
2	3(Ba _{0.30} Mg _{0.67} Eu _{0.03})O・8Al ₂ O ₃ (Y _{0.950} Eu _{0.050}) ₂ O ₃ (La _{0.55} Ce _{0.35} Tb _{0.10}) ₂ O ₃ ・0.995P ₂ O ₅ (56.3%)	Zn1.00	1.00	100.3	10.0	7.0	0.11
		—	—				
3	3(Ba _{0.396} Mg _{0.550} Eu _{0.050} Mn _{0.004})O・8Al ₂ O ₃ (Y _{0.955} Eu _{0.045}) ₂ O ₃ (La _{0.60} Ce _{0.25} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ ・0.003Al ₂ O ₃ ・0.0005SiO ₂ ・1.003P ₂ O ₅ (58.7%)	Mg0.80 Zn0.20	0.50	100.2	10.0	7.5	0.11
		—	—				
4	(Sr _{0.58} Ca _{0.32} Ba _{0.09} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ ・Cl ₂ (Ba _{0.60} Sr _{0.20} Ca _{0.15} Mg _{0.04} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ ・Cl ₂ (Y _{0.950} Eu _{0.050}) ₂ O ₃ (La _{0.45} Ce _{0.40} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ ・0.990P ₂ O ₅ ・0.00005SiO ₂ ・0.00005B ₂ O ₃ (42.9%)	Mg0.70 Ba0.30	0.02	100.0	10.0	8.5	0.04
		—	—				

【表2】

9

(6)

10

特開平6-33052

[表3]

	螢光体	金属酸化物		初期発出力 (相対値,%)	100時間点以後の		管壁負荷 (W/cm ²)
		組成	濃度 (重量%)		発光面	発色の増減 比較材料	
5	(Sr _{0.65} Ca _{0.30} Ba _{0.04} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ ・Cl ₂ (Y _{0.955} Eu _{0.045}) ₂ O ₃ (La _{0.50} Ce _{0.35} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ ・0.985P ₂ O ₅ ・0.0005B ₂ O ₃ (43.0%)	Zn0.90	5.00	100.5	10.0	8.0	0.04
		Ca0.10	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
6	(Sr _{0.60} Ca _{0.30} Ba _{0.09} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ ・Cl ₂ (Y _{0.955} Eu _{0.045}) ₂ O ₃ (La _{0.50} Ce _{0.35} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ ・0.985P ₂ O ₅ ・0.0005B ₂ O ₃ (48.0%)	Mg0.90	0.05	100.1	10.0	8.0	0.04
		Sr0.10	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
7	3(Ba _{0.30} Mg _{0.67} Eu _{0.03})O・8Al ₂ O ₃ (Y _{0.945} Eu _{0.055}) ₂ O ₃ (La _{0.55} Ce _{0.35} Tb _{0.10}) ₂ O ₃ ・0.995P ₂ O ₅ (56.3%)	Zn0.80	3.00	100.4	10.0	7.0	0.11
		Ba0.40	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—

(7)

特開平6-33052

11

12

	螢光体	金属酸化物		初発出力 (総値、%)	100時間後の		管電流 (V/cm ²)
		組成	濃度 (重量%)		実測	比較例	
8	3(Ba _{0.396} Mg _{0.550} Eu _{0.050} Nb _{0.004})O ⁺ 8Al ₂ O ₃ (Y _{0.955} Eu _{0.045}) ₂ O ₃	Mg0.60	0.20	100.2	10.0	6.5	0.15
		Ca0.05 Ba0.35	—	—	—	—	—
9	(La _{0.60} Ce _{0.25} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ 0.003Al ₂ O ₃ • 0.0005SiO ₂ • 1.003P ₂ O ₅ (58.7%)	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
10	(Sr _{0.58} Ca _{0.32} Ba _{0.09} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ • Cl ₂ (Ba _{0.60} Sr _{0.20} Ca _{0.15} Mg _{0.04} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ • Cl ₂ (Y _{0.950} Eu _{0.050}) ₂ O ₃ (La _{0.45} Ce _{0.40} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ • 0.997P ₂ O ₅ • 0.0001SiO ₂ • 0.0001B ₂ O ₃ (33.3%)	Ba0.85	0.10	100.1	10.0	7.0	0.15
		Sr0.20 Zn0.15	—	—	—	—	—
10	(Sr _{0.55} Ca _{0.30} Ba _{0.04} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ • Cl ₂ (Y _{0.955} Eu _{0.045}) ₂ O ₃ (La _{0.50} Ce _{0.35} Tb _{0.15}) ₂ O ₃ • 0.985P ₂ O ₅ • 0.0005B ₂ O ₃ (33.3%)	Mg0.85	0.50	100.2	10.0	6.5	0.15
		Sr0.15	—	—	—	—	—

比較例 1、2
表 4 に示すように、螢光体の表面を被覆する金属酸化物の量を本発明の範囲外とする以外は、実施例 1、2 と同様に三波長形螢光体を調製すると共に、その三波長形螢

光体を用いて螢光ランプを作製し、実施例 2 と同様に特性評価を行った。これらの結果をまとめて表 4 に示す。
【0034】
【表 4】

(8)

特開平6-33052

13

14

	蛍 光 体	金属酸化物		初発出力 (相対値, %)	100時間点灯後の 着色の度		管壁負荷 (W/cm ²)
		組成	濃度 (重量%)		比較例	比較材料	
1	(Sr _{0.65} Ca _{0.30} Ba _{0.04} Eu _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ ·Cl ₂ (Y _{0.925} Eu _{0.045}) ₂₀₃ (La _{0.50} Ce _{0.35} Tb _{0.15}) ₂₀₃ ・0.985P ₂ O ₅ ・0.0005B ₂ O ₃ (72.4%)	Mg1.00	7.00	101.0 (95.0)*1	10.0	8.0	0.11
2	3(Ba _{0.30} Mg _{0.67} Eu _{0.03}) ₀ ・8Al ₂ O ₃ (Y _{0.930} Eu _{0.050}) ₂₀₃ (La _{0.55} Ce _{0.35} Tb _{0.10}) ₂₀₃ ・0.995P ₂ O ₅ (56.3%)	Zn1.00	0.01	100.0	10.0 (6.5)*2	7.0 (6.0)*2	0.11
比較例							

*1: 3種類の蛍光体の表面に MgO を被覆しないものを100%とした時の値を示す。

*2: 100時間点灯後の蛍光ランプのバルブの着色(全体)の程度を示す。

表1～表4の測定結果から明らかなように、本発明による三波長形蛍光体を用いた蛍光ランプは、初期発光出力を比較試料に比べて若干良好に維持しつつ、蛍光ランプの着色現象(電極近傍の帯状黒化)が低減されていることが分る。さらに、この効果は、高負荷の蛍光ランプ(0.05W/cm²以上)でより顕著に認められるものであることが分る。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、輝

度が高く、蛍光ランプの早期帯状黒化を防止し得ると共に、蛍光ランプの点灯時間の経過による着色現象(黒化)の発生を抑制することが可能な、ライフ特性に優れた三波長形蛍光体が得られる。従って、蛍光ランプ用の蛍光体として有用であり、発光出力が高く、かつ長寿命で高品質の三波長形蛍光ランプを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による蛍光ランプを一部破断

(9)

特開平6-33052

15

16

して示す図である。

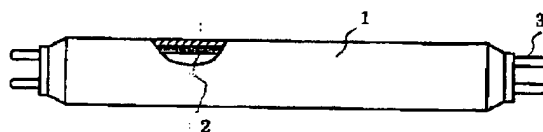
【符号の説明】

1……ガラスバルブ

2……蛍光膜

3……電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 戸村 智治

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東
芝堀川町工場内

(72)発明者 玉谷 正昭

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 直木 庄司

神奈川県横須賀市船越町1-201-1 東
芝ライテック株式会社内